

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—143316

⑬ Int. Cl.³
C 08 G 8/20

識別記号

庁内整理番号
6946—4 J

⑭ 公開 昭和57年(1982)9月4日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂の製造法

⑯ 特 願 昭56—30387

⑰ 出 願 昭56(1981)3月2日

⑱ 発 明 者 岡村春樹
大阪市城東区関目2丁目8番4
の709号

⑲ 発 明 者 山加悦生
富田林市山中田84番地6

⑳ 発 明 者 沖野栄三
西宮市両度町4番2番105

㉑ 出 願 人 住友化学工業株式会社
大阪市東区北浜5丁目15番地

㉒ 代 理 人 弁理士 木村勝哉

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂の製造法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1) レゾルシンとホルムアルデヒド類との縮合反応によりレゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂を製造する方法において、該縮合反応前、反応中または反応後に、レゾルシンを溶解し、該縮合反応により得られる2核体以上の分子量を有する成分を実質的に溶解しない溶剤を、水の存在下または非存在下反応系に添加して該縮合反応により得られた縮合反応物进行处理し、次いで樹脂層を溶剤層から分離することとを特徴とするレゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂の製造方法

(2) 該溶剤が芳香族炭化水素、ハロゲン^化炭化水素、エーテル類から選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第(1)項に記載の方法

(3) 該溶剤がベンゼン、トルエン、オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレン、混合¹⁸キシレン、エチルベンゼン、n-プロピルベ

ンゼン、イソプロピルベンゼン、オルトシメン、メタシメン、パラシメン、クロルベンゼン、オルトジクロルベンゼン、パラジクロルベンゼン、メタジクロルベンゼン、ナフタリン、1-メチルナフタリン、2-メチルナフタリン、1-クロルナフタリン、2-クロルナフタリン、クロロホルム、1,2-ジクロルエタン、1,1,1-トリクロルエタン、n-プロピル-n-ブチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、ジ-n-アミルエーテル、アニソール、フェネトールから選ばれた少なくとも1種である特許請求の範囲第(1)項記載の方法

8. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は、レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂の製造方法に関する。

レゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂は、レゾルシンとホルムアルデヒド類との縮合反応により得られ優位量が2核体乃至5核体である分子重量分布を有する樹脂状物であり、従来

から、その熱可塑性、もしくは熱硬化性および迅速な化学反応性等の特徴が利用されて、各種材料物質の接着剤として単独であるいは、他の化合物とあわせて用いられてきた。例えば、特公昭47-7640、特公昭52-26275ではレゾルシンとホルムアルデヒドをモル比1:0.5~0.9で反応させて得られた樹脂が、加硫前のゴムに練込み使用されることにより繊維との接着性を向上させることが知られている。

しかしこれらの樹脂の使用に際しては樹脂中に存在する未反応レゾルシンモノマーによるゴム表面へのブルーム現象や、ゴム練込時のレゾルシンモノマーの蒸散による作業環境の汚染や設備の汚染が指摘されてきた。

これらの問題を解決するために、縮合物中の未反応レゾルシンモノマーを削減すべく、反応の際にレゾルシンに対するホルムアルデヒドの使用量を増加させることが考えられる。しかしこのような方法によれば得られる縮合

物の分子量分布が高分子側に移行することにより樹脂の軟化点が高くなり、ゴム練込時の温度でゴム中に均一に分散しにくくなるばかりか、極端な場合には樹脂の熱可塑性の性質を失ったゲル分の存在を許してしまうこととなる。

一般に、レゾルシンとホルムアルデヒド類は触媒の有無にかかわらず迅速に反応するが、そこで得られる樹脂中の未反応レゾルシンモノマー含量と縮合物の分子量分布は、反応のモル比を定めてしまえば、反応条件、触媒を変更しても、得られる結果に大きな差はあらわれない。

すなわち、未反応のレゾルシンを減少せしめるべくホルムアルデヒドの量を増加させると、得られる縮合物の分子量分布が高分子側に移行し、一方縮合物の分子量分布をある一定範囲におさめようとすれば、未反応レゾルシンの増加のやむ無きに至るのである。

このようにレゾルシンとホルムアルデヒド

類の反応において、得られる樹脂中のレゾルシンモノマーの含量と縮合物分子量分布を同時にコントロールすることは困難である。

本発明者らは、レゾルシンとホルムアルデヒド類との縮合反応において縮合物の分子量分布に影響を与えず樹脂中の未反応レゾルシン含量を低減させる方法について鋭意検討の結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、レゾルシンとホルムアルデヒド類との縮合反応によりレゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂を製造する方法において、該縮合反応前、反応中または反応後に、レゾルシンを溶解し、該縮合反応により得られる2核体以上の分子量を有する成分を実質的に溶解しない溶剤を、水の存在下または非存在下反応系に添加して縮合反応物 該縮合反応物より得られた を処理し、次いで樹脂層を溶剤層から分離することを特徴とするレゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂の製造方法を提供するものである。

以下に本発明方法の詳細を説明する。

本発明方法において用いられるホルムアルデヒド類とはホルムアルデヒドおよびホルムアルデヒドを系内に供給し得る化合物またはホルムアルデヒドを供給したのと同じ効果を有する化合物を意味する。

具体的には、ホルマリン、パラホルム、トリオキサン、ホルミット等が例示される。

本発明で用いられる溶剤が具備すべき条件は、レゾルシンを溶解し、レゾルシンとホルムアルデヒド類との縮合反応により得られる2核体以上の分子量を有する成分を実質的に溶解しないことである。更に詳しくは、レゾルシンに対する溶解度が常温で0.01~5重量%程度であり、操作が行われる温度領域で1重量%以上、好ましくは5重量%以上であり、縮合反応により得られる2核体以上の分子量を有する成分に対する溶解度が0.5重量%以下、好ましくは0.1重量%以下であることである。

かかる条件を具備する溶剤としては芳香族

炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エーテル類から選ばれた1種以上が例示される。さらに具体的には、芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、オルトキシレン、メタキシレン、パラキシレン、混合キシレン、エチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、オルトシメン、メタシメン、パラシメン、クロルベンゼン、オルトジクロルベンゼン、パラジクロルベンゼン、メタジクロルベンゼン、ナフタリン、1-メチルナフタリン、2-メチルナフタリン、1-クロルナフタリン、2-クロルナフタリンが例としてあげられる。またハロゲン化炭化水素としては、クロロホルム、1, 2-ジクロルエタン、1, 1, 1-トリクロルエタンが例としてあげられる。またエーテル類としては *n*-プロピル-*n*-ブチルエーテル、ジ-*n*-ブチルエーテル、ジ-*n*-アミルエーテル、アニソール、フェネトールが例としてあげられる。

縮合反応物中の水分含量などにより適宜選択することができる。一般的には、該処理温度は、縮合反応物中の水分含量と使用する溶剤の種類によって決定することができ、例えば、水分含量が0~2%の場合は100~110℃以上、4~7%の場合は50~60℃以上、10%以上の場合には常温(約20℃)以上であって、溶剤の沸点以下又は水が存在する場合に溶剤と水との共沸点以下の範囲から適宜選択される。

以上の通り本発明方法により、未反応レゾルシンモノマーによるゴム表面へのブルーム現象や、ゴム練込時のレゾルシンモノマーの蒸散による作業環境の汚染や設備の汚染が極めて少ないレゾルシン・ホルムアルデヒド樹脂が得られる。

以下に本発明方法を実施例により、詳細に説明するが本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

本発明方法を最も有効に実施するには、使用する溶剤の種類により、縮合反応物中の水分含量が調整される。即ち該水分含量は芳香族炭化水素類の場合には0~5%、ハロゲン化炭化水素類の場合には0~15%、エーテル類の場合には10~30%が好ましい。

本発明方法で使用する溶剤の量は、溶剤の種類、縮合反応物中の水分含量、縮合反応物の処理温度、あるいは未反応レゾルシン含量の低減の程度により適宜決定することができるものであって特に限定されるものではない。因みに未反応レゾルシン含量を8%程度低下させる場合の溶剤の使用量は、縮合反応物に対して1~8重量倍である。

レゾルシンとホルムアルデヒド類との縮合反応物処理の際に、溶剤を反応系に添加する時期は縮合反応前、反応中あるいは反応後のいずれでもよく、また処理温度も、レゾルシン、ホルムアルデヒドのモル比、使用する溶剤の種類、縮合反応物の流動性または

比較例 1

レゾルシン110g(1.0モル)を水50gに100℃で溶解せしめ、攪拌下にこの温度で87%ホルマリン48.6g(0.6モル)を8時間かけて注入する。終了後、この温度で10時間攪拌し、減圧下(20mmHg)、内温150℃以下で水を濃縮する。樹脂No A 117.4gを得た。

比較例 2

レゾルシン110g(1.0モル)とp-トルエンスルホン酸・1水和物0.2gを水50gに85~40℃で加熱溶解せしめ、この温度で87%ホルマリン48.6g(0.6モル)を8時間注入する。終了後この温度で15時間攪拌を続け、冷却後25%アンモニア^水0.1gでpH4~4.5に中和し、比較例1の条件で濃縮する。樹脂No B 117.4gを得た。

比較例 8

レゾルシン110g(1.0モル)とp-トルエンスルホン酸・1水和物0.2gを水50g

に 35~40℃で溶解せしめ、この温度で 87%ホルマリン 48.6g (0.6モル)を 8時間かけて注入する。終了後、温度を 95~100℃に上げ、この温度で 6時間攪拌を続け、中和以後、比較例 2と同様に処理する。樹脂 No C 117.5gを得た。

比較例 4

比較例 8の条件と、37%ホルマリンの量を 56.8g (0.7モル)に変更する以外は全く同様に処理して樹脂 No D 118.7gを得た。

比較例 5

比較例 8の条件と、87%ホルマリンの量を 64.9g (0.8モル)に変更する以外は全く同様に処理する。樹脂 No E 120.0gを得た。

比較例 6

比較例 8の条件と 37%ホルマリンの量を 40.5g (0.5モル)に変更する以外は全く同様に処理をして、樹脂 No F 116.8gを得た。

比較例 7

レゾルシン 110g (1.0モル)と苛性ソ

ーダ 2g (0.05モル)を水 120gに溶解し、温度を 5~10℃に冷却し、この温度で 87%ホルマリン 48.6g (0.6モル)を 8時間かけて注入する。終了後この温度で 12時間攪拌し、p-トルエンスルホン酸水和水物 9.8gを加えて pHを 1.8となし、温度を 100℃まで上昇せしめた後、この温度で 6時間攪拌する。冷却後、25%アンモニア水 0.1gで pH4~4.5とし、比較例 1の条件で水分を濃縮する。樹脂 No-G 119.8gを得た。

比較例 8

レゾルシン 110g (1.0モル)と p-トルエンスルホン酸 1水和水物 0.2gを水 50gに 60~70℃で溶解せしめる。この温度で 88%パラホルムアルデヒド 20.5g (0.6モル)を 8時間かけて投入する。終了後温度を 100℃に上昇せしめ 4時間加熱し、冷却後 25%アンモニア水 0.1gで pH4~4.5に中和し、比較例 1の条件で水分を濃縮する。樹脂 No-H 117.8gを得た。

比較例の樹脂 No A~Hのレゾルシンモノマー量と分子量分布を表-1に示した。

表-1

| 比較例 | 樹脂No | 樹脂中の レゾルシン モノマー 量(%) | 分子量分布 | | | |
|-----|------|-------------------------------|------------|------------|------------|--------------|
| | | | 2核体 (%) | 3核体 (%) | 4核体 (%) | 5核体以上 (%) |
| 1 | A | 15.8 | 23.4 | 15.8 | 12.0 | 49.3 |
| 2 | B | 16.0 | 28.2 | 17.3 | 11.3 | 48.2 |
| 3 | C | 15.5 | 24.0 | 17.8 | 11.4 | 47.8 |
| 4 | D | 11.8 | 16.7 | 11.8 | 11.9 | 59.6 |
| 5 | E | 8.2 | 10.1 | 9.8 | 10.8 | 70.3 |
| 6 | F | 20.5 | 29.0 | 21.3 | 15.9 | 38.7 |
| 7 | G | 15.7 | 28.8 | 17.2 | 10.5 | 48.5 |
| 8 | H | 15.4 | 28.2 | 17.8 | 11.8 | 47.7 |

実施例 1

レゾルシンとホルマリンの反応は、比較例 8と同様におこなう。すなわち、レゾルシン 110g (1.0モル)と p-トルエンスルホン酸・1水和水物 0.2gを水 50gに 35~40℃で溶解せしめ、この温度で 87%ホルマリン 48.6g (0.6モル)を 8時間かけて注入する。終了後、温度を 95~100℃に上げ、この温度で 6時間攪拌を続け、冷却後、25%アンモニア水 0.1gで pH4~4.5に中和する。この水溶液を、減圧下(20mmHg)、内温 150℃以下で濃縮し、残留する樹脂中の水分が 1%以下となったところで濃縮を終了する。系内に混合キシレン 500gを仕込み、125~140℃で 10分間攪拌し、この温度で静置し、上澄のキシレン層を除く。減圧下(20mmHg)で 150℃以下で、残っている少量のキシレンを濃縮する。樹脂 No-1 110.7.2gが得られた。

実施例 2

実施例 1 と全く同様にして、混合キシレンをエチルベンゼンに変更しておこなう。

樹脂 No - 2 107.6g が得られた。

実施例 3

実施例 1 と全く同様にして、混合キシレン 500g をトルエン 800g に変更せしめ、トルエンの仕込の後は、110~113℃で 20 分間攪拌することに変更しておこなう。

樹脂 No - 8 107.8g が得られた。

実施例 4

実施例 1 と全く同様に反応と中和をおこなった後、減圧下 (20 mmHg) 150℃以下で水分を濃縮し、残留する樹脂中の水分が、7% となったら濃縮を終了する。1, 2-ジクロエタン 600g を仕込み、70~75℃で 10 分間攪拌し、この温度で静置し、下層の樹脂層を、別容器へ抜き取る。得られた樹脂層を、実施例 1 と同様に濃縮し、残留する少量の 1, 2-ジクロエタンと水を除く。樹脂 No - 4 108.1g が得られた。

実施例 8

実施例 1 と全く同様にして、残留する樹脂中の水分が 3% となったら濃縮を終了する。混合キシレン 900g を仕込み、以下実施例 1 と同様に処理する。樹脂 No - 8 108.2g が得られた。

実施例 9

実施例 1 と同じ条件下で反応を始めるにあたって、系内にジ-n-ブチルエーテル 870g を共存させておく。ホルマリンの注入が終了したら、85~90℃で 10 時間加熱し、25% アンモニア水 0.1g で、水層の pH 4~4.5 まで中和する。ジ-n-ブチルエーテルと水の共沸を利用して、水分を系外に除き、樹脂中の水分が実施例 5 と同量の水分残留量となったら、脱水を終了する。静置後、下層の樹脂液を別容器に抜き出し、ここから少量の溶剤と水分を実施例 1 と同様に除く。

樹脂 No - 9 107.8g を得た。

実施例 10

実施例 5

実施例 4 と全く同様にして、残留する樹脂中の水分が、17% となったら濃縮を終了する。ジ-n-ブチルエーテル 870g を仕込み 85~90℃で 10 分間攪拌し、この温度で静置し、下層の樹脂層を別容器へ抜き取る。得られた樹脂液から少量のジ-n-ブチルエーテルと、水を、実施例 1 と同様に除く。

樹脂 No - 5 106.8g を得た。

実施例 6

実施例 4 と全く同様にして、残留する樹脂中の水分が、22% となったら濃縮を終了する。アニリール 890g を仕込み 85~90℃で 10 分間攪拌する。以後実施例 5 と同様に処理し、樹脂 No - 6 108.8g を得た。

実施例 7

実施例 1 と全く同様にして、混合キシレン、500g 使用するところを、混合キシレン 750g に変更して実施する。

樹脂 No - 7 105.2g が得られた。

レゾルシンとホルマリンの反応を比較例 1 の条件で実施する以外は、実施例 1 と全く同様に実施する。樹脂 No - 10 106.9g が得られた。

実施例 11

レゾルシンとパラホルムアルデヒドの反応を、比較例 7 の条件で実施し、中和処理以後は、実施例 1 と全く同様に実施した。

樹脂 No - 11 107.7g を得た。

実施例 12

比較例 6 で示される条件で反応を実施し、中和処理以後は実施例 1 と全く同様に実施した。樹脂 No - 12 108.5g を得た。

上記実施例における樹脂 No 1 ~ No 12 のレゾルシンモノマー含量と分子量分布を表-2 に示す。

表 - 2

| 実施例 | 樹脂No. | 樹脂中の レノルレン モノマー (%) | 分 子 量 分 布 | | | |
|-----|-------|------------------------------|--------------|--------------|--------------|------------------|
| | | | 2 核 体 (%) | 3 核 体 (%) | 4 核 体 (%) | 5 核 体 以 上 (%) |
| 1 | 1 | 8.1 | 28.6 | 17.1 | 11.1 | 48.2 |
| 2 | 2 | 8.0 | 28.8 | 17.2 | 11.4 | 47.6 |
| 8 | 8 | 8.8 | 28.7 | 17.0 | 11.5 | 47.8 |
| 4 | 4 | 8.0 | 28.8 | 17.0 | 11.7 | 48.0 |
| 5 | 5 | 7.9 | 22.8 | 16.9 | 12.0 | 48.8 |
| 6 | 6 | 7.9 | 22.7 | 16.8 | 11.7 | 48.8 |
| 7 | 7 | 6.0 | 22.2 | 16.9 | 12.8 | 48.6 |
| 8 | 8 | 8.2 | 28.6 | 17.4 | 11.1 | 47.9 |
| 9 | 9 | 8.0 | 28.1 | 16.8 | 11.9 | 48.2 |
| 10 | 10 | 8.9 | 28.8 | 17.8 | 10.8 | 48.1 |
| 11 | 11 | 8.1 | 22.9 | 16.9 | 11.8 | 48.9 |
| 12 | 12 | 12.9 | 28.8 | 21.1 | 16.0 | 34.6 |

DERWENT-ACC-NO: 1982-86768E**DERWENT-WEEK:** 198908*COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD*

TITLE: Resorcinol-formaldehyde! resin
prepn. with reduced unreacted
resorcinol content, by treating
with solvent which dissolves
resorcinol but not prod. of
higher mol. wt.

INVENTOR: OKAMURA H; OKINO E ; YAMAKA E**PATENT-ASSIGNEE:** SUMITOMO CHEM CO LTD[SUMO]**PRIORITY-DATA:** 1981JP-030387 (March 2, 1981)**PATENT-FAMILY:**

| PUB-NO | PUB-DATE | LANGUAGE |
|---------------|-------------------|-----------------|
| JP 57143316 A | September 4, 1982 | JA |
| JP 89004526 B | January 26, 1989 | JA |

APPLICATION-DATA:

| PUB-NO | APPL-DESCRIPTOR | APPL-NO | APPL-DATE |
|---------------|------------------------|----------------|------------------|
| JP 57143316A | N/A | 1981JP-030387 | March 2, 1981 |

INT-CL-CURRENT:

| TYPE | IPC DATE |
|-------------|-------------------|
| CIPP | C08G8/00 20060101 |
| CIPS | C08G8/20 20060101 |
| CIPS | C08G8/22 20060101 |

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 57143316 A**BASIC-ABSTRACT:**

In prepn. of R-F resin by condensn. reaction of resorcinol and formaldehydes, e.g. formalin, paraform, trioxan etc. solvent which dissolves resorcinol but does not dissolve any component having mol. wt. of at least that of dimer obtd. by condensn. is added to the reaction system before, during or after condensn. reaction opt. in the presence of water to treat resulting condensn. product, and then the solvent is sepd. off from the resin layer.

Solvent may be aromatic hydrocarbon, halogenated hydrocarbon or ether e.g. benzene, toluene, o-xylene, m-xylene, p-xylene, mixed xylene, ethyl benzene, n-propyl benzene, isopropyl benzene, o-cymene, m-cymene, p-cymene, chloro benzene, o-dichloro benzene, p-dichloro benzene, m-dichloro benzene, naphthalene, 1-methyl naphthalene, 2-methyl naphthalene, 1-chloronaphthalene, 2-chloro naphthalene, chloroform, 1,2-dichloro ethane, 1,1,1-trichloro ethane, n-propyl-n-butyl ether, di-n-butyl ether, di-n-amyl ether, anisole or phenetole.

TITLE-TERMS: RESORCINOL POLYFORMALDEHYDE RESIN
PREPARATION REDUCE UNREACTED CONTENT
TREAT SOLVENT DISSOLVE PRODUCT HIGH
MOLECULAR WEIGHT

DERWENT-CLASS: A21

CPI-CODES: A05-C02; A08-S02;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0211 0229 0230 1277 1365 1517
1524 2116 2152 2318 2393 2396
2676 3003

Multipunch Codes: 03- 04& 080 13- 140 180 213 217
218 316 344 346 355 402 414 419
42- 528 679 681 692